

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-101250

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月20日

B 01 J 37/02

7158-4G

C 23 C 18/16

7011-4K

// B 01 J 23/70

7059-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 金属担持粒子の製造法

⑯ 特 願 昭59-222287

⑰ 出 願 昭59(1984)10月24日

⑱ 発 明 者 三 宅 仁 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地

⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

金属担持粒子の製造法

### 2. 特許請求の範囲

- (1) 炭素質粒子に金属を化学メッキ処理することを特徴とする金属担持粒子の製造法。
- (2) 炭素質粒子がカーボンブラック、活性炭または黒鉛である特許請求の範囲第1項記載の製造法。
- (3) 金属が銅またはニッケルである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は金属担持粒子の製造法に関し、詳しくは簡単な製造設備で安価に表面積が大きく触媒として有効に利用できる金属担持粒子を製造する方法に関する。

従来より金属微粒子は触媒として広く用いられており、その製造法としては金属の炭酸塩、硝酸塩、水酸化物などから製造した金属酸化物を水素で還元する方法、金属のカルボニル化合物、金属塩化物を熱分解する方法あるいは金属を真空中で

加熱蒸発させて低温マトリックス中で微粒子を製造する方法などが知られている。

しかしながら、これらの方法は製造工程が煩雑であり、大がかりな製造設備を必要とするという問題がある。そこで本発明者はこのような従来法の問題点を解消し、簡単な製造設備で安価に金属微粒子を製造する方法について鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、炭素質粒子に金属を化学メッキ処理することを特徴とする金属担持粒子の製造法に関する。

本発明において炭素質粒子は金属担持粒子の核となるもので、この表面に化学メッキにより金属を担持させるのである。炭素質粒子としては種々のものが使用でき、具体的にはカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられる。この炭素質粒子の粒径としては特に制限なく、金属担持粒子の用途等により適宜選択することができる。通常、カーボンブラックの場合には10～300mμであり、また活性炭などの場合には任意の大きさのものを

選択できる。

次に、化学メッキに使用される金属としては種々ものが挙げられるが、特にニッケル、銅、銀などが好適である。

本発明の化学メッキ処理は通常のプラスチックの無電解メッキと同様の方法で行なえば良い。すなわち、炭素質粒子へ触媒を付与し、必要に応じて活性化した後、メッキ液で処理を行なうものである。

触媒の付与は種々の方法により行なうことができ、たとえば炭素質粒子を塩化第1錫の塩酸水溶液で処理し、ついで塩化パラジウム塩酸水溶液で処理して錫イオンおよびパラジウムイオンを粒子に吸着させる方法；パラジウムコロイド溶液を活性化液とし、これに塩化第1錫、塩化パラジウムおよび塩酸を適切な比率で混合した溶液を処理する方法；第1活性化液として塩化パラジウム溶液を用い、次いで第2活性化液として次亜リン酸塩溶液を用いる方法などが挙げられる。これらの方法においてパラジウムに代えて金、銀、白金など

質粒子を水中に懸濁させ、ここに上記の如きメッキ液を添加し、室温～100℃の範囲で適宜温度を設定して10～60分間攪拌して炭素質粒子上に金属を析出させる。ここで、メッキ液の使用量は目的とする金属担持粒子の粒径および収量により任意に定められる。

次いで、化学メッキされたものを水洗などにより洗浄し、さらに乾燥を行なうことにより金属担持粒子が得られる。

このようにして得られる金属担持粒子の表面に担持している金属の粒径は0.5～100nm程度のものであって、形状は非常に複雑であり極めて表面積の大きい粒子である。したがって、本発明の方法により得られる金属担持粒子は各種反応に高活性の触媒として有効に利用し得る。

このように本発明の方法によれば、上記の如き高活性触媒として利用できる金属担持粒子が簡単な製造設備で安価に製造することができる。また、得られる粒子は担持状態であり、取扱い易いという利点もある。

の貴金属を使用することもできる。

このような方法にて活性化触媒である錫イオンおよびパラジウムイオン等を炭素質粒子に吸着させたものを濾別などにより溶液から分離し、水洗した後、必要に応じてこれを硫酸水溶液で処理することにより炭素質粒子を活性化する。この場合の硫酸水溶液での処理は、硫酸水溶液中に該炭素質粒子を0.5～5分間程度浸漬することにより行なわれる。

活性化された炭素質粒子は水洗後、メッキする金属の金属塩、例えば硫酸銅、硫酸ニッケルなどを含むメッキ液で処理する。このメッキ液は他に必要により種々の添加剤を含有したものであっても良い。添加剤の具体例としては次亜リン酸ナトリウム、無水亜硫酸ナトリウム、ホルマリン、ヒドロキノンなどの還元剤、ギ酸塩、酢酸塩などの緩衝剤等が挙げられる。

メッキ液での処理は、活性化された炭素質粒子にメッキ液が十分に接触する状態で行なわれれば良く、特に制限はない。通常、活性化された炭素

したがって、本発明は触媒等に用いられる金属担持粒子の製造方法として極めて有用である。

次に、本発明を実施例により詳しく説明する。  
実施例1

平均粒径43nmのカーボンブラック（三菱化成工業製、「ダイヤブラックE」比重1.86）50gを塩化パラジウムおよび塩化第1錫を含有するキヤクリスト溶液（奥野製薬工業製、「コンディショナーEPC」）10ml、塩酸30mlおよび水160mlの混合液に5分間浸漬、攪拌したのち、濾別して水洗した。次いで、得られた粒子を10%濃度の硫酸水溶液200mlに1分間浸漬し、濾別水洗して活性化を行なった。

次に、この活性化カーボンブラックを水300ml中に分散した懸濁液とし、該懸濁液中に硫酸銅51gのほかホルムアルデヒドおよび酒石酸などを含有する無電解銅メッキ液（奥野製薬工業製、「化学銅ニュー#100」）1170mlを室温で攪拌しながら滴下してカーボンブラック上に銅を析出させた。

得られた銅担持カーボンブラックは、濾別水洗した後、乾燥した。このものの比重は2.24であり、銅の含有量は21重量%であった。また、電子顕微鏡写真からこのものの表面の銅粒子は複雑な形状を有し、粒径はおよそ5~100m $\mu$ であった。

#### 実施例 2

実施例1において、無電解銅メッキ液の使用量を3860m $\ell$ （硫酸銅含量168g）としたこと以外は実施例1と同様にして銅担持カーボンブラックを得た。このものの比重は3.07であり、銅の含有量は約50重量%であった。このものの表面の銅粒子の形態は実施例1と同様であった。

#### 実施例 3

実施例1において、無電解メッキ液として硫酸ニッケル180gのほかクエン酸塩、次亜リン酸塩およびアンモニアなどを含有する無電解ニッケルメッキ液（奥野製薬工業製、「ニュー化学ニッケル」）2850m $\ell$ を用い、滴下温度を45℃としたこと以外は実施例1と同様にして、ニッ

り、銅の含有量は20.5重量%であった。このものの表面の銅粒子の形態は実施例1と同様であった。

ケル担持カーボンブラックを得た。このものの比重は2.48であり、ニッケルの含有量は約32重量%であった。また、このものの表面のニッケル粒子は複雑な形状を有し、粒径は5~50m $\mu$ 程度であった。

#### 実施例 4

実施例3において、無電解ニッケルメッキ液の使用量を520m $\ell$ （硫酸ニッケル含量47g）としたこと以外は、実施例3と同様にしてニッケル担持カーボンブラックを得た。このものの比重は1.95であり、ニッケルの含有量は約6重量%であった。このものの表面のニッケル粒子は実施例3と同様であった。

#### 実施例 5

実施例1において、平均粒径18m $\mu$ のカーボンブラック（三菱化成工業製、「グイアブラックA」、比重1.86）を用い、無電解銅メッキ液の使用量を920m $\ell$ （硫酸銅含量40g）としたこと以外は実施例1と同様にして銅担持カーボンブラックを得た。このものの比重は2.22であ

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 久保田 藤 郎

